

マイクロウェーブ分解装置を用いた食品中の重金属分析

伴埜行則¹, 筒井達也¹, 橋本貴弘¹, 出口夫美子¹, 米田昌裕¹, 伴創一郎¹,
川勝剛志¹, 稲田眞之助¹, 永井博昭¹

Analysis of trace elements in food using the microwave digestion

Yukinori BANNO, Tatsuya TSUTSUI, Takahiro HASHIMOTO, Fumiko DEgUCHI, Masahiro KOMEDA,
Soichirou BAN, Tsuyoshi KAWAKATSU, Shinnosuke INADA, Hiroaki NAGAI

Abstract : When metals in food are analyzed by ICP-AES, the inadequate decomposition within an examination solution becomes one of the measurement error factors. The complete decomposition is required for the precise quantification. In a wet incineration method, large amounts of acid are necessary over several days to complete the decomposition procedure. However, the incineration method by MW decomposition is rapid and needs less acid. We therefore applied the MW decomposition method for the analysis of heavy metals in soft drink, mercury in fish/shellfishes, and cadmium in rice. However, we found that the MW decomposition equipment was not suitable for aliquot containing specimens at low concentration, thus there were occasions when measurement sensitivity ran short.

Key Words : マイクロウェーブ分解装置 Microwave decomposition equipment,

高周波誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES) High frequency guidance joint plasma luminescence analysis

I はじめに

食品中の重金属には我が国においてもいくつか許容基準が設定されている。清涼飲料水中の規格基準として As, Pb, Cd は検出してはいけない, Sn は 150 mg/kg 未満, 米の Cd の規格基準は玄米中 1 mg/kg, 精白米中 0.9mg/kg と定められている。魚介類中の水銀は暫定的基準値として総水銀 0.4mg/kg, メチル水銀 0.3mg/kg と定められている。

これらの食品中の重金属を分析するためには, まず試料中の有機物を分解し, 各測定装置で測定可能な試験溶液を調製する必要がある。しかし, 多くの食品において, この操作は多量の酸を用い多くの時間と労力を費やすものとなっている。しかし, マイクロウェーブ分解装置(以下MW分解装置)は短時間で効率よく分解することが出来る。このMW分解装置をこれらの分析に応用できないか検討した。

II 方法

1. 使用装置

・MW分解装置: マイルストーンゼネラル社製,
ETHOS PLUS

・ICP-AES: 島津製, ICPS-1000V

・水銀分析装置: 平沼産業製, Hg-200

・デジタル糖分計: ケニス S S-36

2. 標準

・As 標準原液(原子吸光分析用): As として 1000ppm

・鉛標準原液(原子吸光分析用): Pb として 1000ppm

・Cd 標準原液(原子吸光分析用): Cd として 1000ppm

・Sn 標準原液(原子吸光分析用): Sn として 1000ppm

・Hg 標準原液(原子吸光分析用): HgCl₂ in H₂O 1000ppm

3. 試薬

・硝酸: 有害金属測定用

・過塩素酸: 有害金属測定用

・塩酸: 有害金属測定用

・硫酸: 有害金属測定用

・過酸化水素: 有害金属測定用

・ふっ化水素酸: 有害金属測定用

¹ 京都市衛生公害研究所 生活衛生部門

4. 試験品目

各装置の日常的な検出限界は表3のとおりである。

1) 検討した清涼飲料水の種類と糖分

表1 清涼飲料水の種類と糖分

清涼飲料水の種類	糖分(%)
栄養ドリンク	18.0
オレンジジュース	10.0
缶コーヒー	10.4
野菜ジュース	4.6
炭酸飲料	10.2

表3 各分析装置の検出限界と検出下限値

分析装置	元素	検出限界 (ppm)	検出下限値 (ppm)
水銀分析計	Hg	0.005(μ g, 絶対量)	0.01(魚)
ICP-AES	As	0.01 0.005(水素化法)	0.2
	Pb	0.05	0.4
	Cd	0.01	0.1, 0.01(米)
	Sn	0.05	0.1

2) 検討した魚介類の種類と脂肪量

表2 魚介類の種類と脂肪量

	検体名	体長 (cm)	脂肪濃度 (%)
1	キンメダイ	39	2.1
2	タコ	70	0.4
3	スズキ	55	2.9
4	ハモ	75	3.6
5	モンゴイカ	57	0.6
6	アカカレイ	30	2.0
7	マメアジ	13	2.0
8	キス	16	1.5
9	コタイ	26	2.4
10	ホッケ	34	4.7
11	カワハギ	26	14
12	アオリイカ	65	1.4
13	マサハ	40	13
14	カマス	27	3.5
15	サゴシ	45	2.7
16	サンマ	32	2.0

清涼飲料水の規格基準における検出下限値は As 0.2mg/kg, Pb0.4mg/kg, Cd0.1mg/kg, Sn0.1mg/kg に、魚介類中の Hg の検出下限値は0.01mg/kg に、米中の Cd の検出下限値は0.01mg/kg に設定した。装置の検出下限とこれらの検出下限値を勘案し、適切な測定濃度となるように試料処理量を設定し、MW分解装置の分解条件を検討した。

分解条件が設定できた分析法は、添加回収試験、従来法(公定法)との比較を行い、分析法に適應できるか評価した。

Ⅲ 結果と考察

1. 清涼飲料水の重金属

1) 分解プログラムの検討

表1に示す5種類の清涼飲料水についてマイクロウェーブによる分解条件を検討した。試料20g を表4の分解プログラムにより分解処理した時、オーバープレッシャーにより緊急停止した。試料10g に硝酸10ml の条件では、全ての試料がオーバープレッシャーを起こさず処理できたが分解容器の変形が見られた。

表4 清涼飲料水分解プログラム(1段階目)

STEP	TIME	POWER	TEMP.
1	50min	1000watt	180℃
2	5min	1000watt	180℃

そこで試料10g に硝酸5 ml, 過酸化水素1 ml の条件で分解したところ容器の変形もほとんど無く処理できた。

しかし、糖分の多い試料は分解プログラムの過程で分解

3) 検討した米の種類

精米と玄米を1種類ずつ

5. 方法

Hg は水銀分析計, その他の金属は ICP-AES で測定する。

熱が発生し、プログラムで設定した温度を上回る急激な温度上昇が観察された。

そこで砂糖水を調製し、その濃度を上げていくにつれて、温度上昇にどのような変化が生じるかを観察した。5%、10%、20%の砂糖水10gを用意し、それぞれをMW分解処理した。糖の濃度が濃くなる程分解熱による温度上昇も急激なものとなったが、いずれの濃度においてもオーバープレッシャーによる緊急停止を起こすことなく正常に分解工程が終了した。従って、糖濃度20%以下であればこの分解プログラムで十分処理できるものと思われる。

次いで、分解液にどれくらい糖分が残存しているかを、硫酸の脱水炭化反応を利用して判定した。即ち、分解液に硫酸0.5mlを加え、ホットプレート上で白煙が生じるまで加熱濃縮し、炭化しなければ完全に分解できたものとした。

5%砂糖水は完全に分解できていたが、10%砂糖水は褐色に、20%砂糖水は炭化してしまった。表1に示すとおり、栄養ドリンクは20%近い糖分を含み、表4のプログラムによる分解のみでは分解が不十分な試料もあると思われる。そこで、5%、10%、20%砂糖水の分解液に、さらに硝酸1ml、過酸化水素1mlを加え、表5のプログラムによる追加分解を行った。その分解液に硫酸を加え加熱濃縮したところ、5%、10%砂糖水は無色透明のまま、20%砂糖水で若干褐色になったが、炭化することはなかった。

以上の結果より、清涼飲料水の分解条件は、検体採取量は10.0g以下とし、硝酸5ml、過酸化水素1mlを加え、まず表4の分解プログラムにより1段階目の分解を行った後、硝酸1ml、過酸化水素1mlを追加し2段階目(表5)分解をさせることとした。

表5 清涼飲料水分解プログラム(2段階目)

STEP	TIME	POWER	TEMP.
1	30min	1000watt	220℃
2	10min	1000watt	220℃

2) 添加回収試験

十分な強度が得られる濃度(検出下限値の5倍~40倍)の添加回収試験を実施したところ、表6に示すとおり回収率は平均88.9%、相対標準偏差の平均2.7%と良好な結果が得られた。

次いで、検出下限値付近の濃度で同様に添加回収試験を行ったところ表7のような結果を得た。

元素の種類、試料の種類により回収率、相対標準偏差にばらつきが見られた。試料1.0gを分解し20mlの試験溶液

表6 清涼飲料水の添加回収試験(n=5)

SAMPLE	元素	添加量 μg/g	回収率 平均値	標準 偏差	相対 標準偏差
栄養ドリンク	As	1	87.3%	0.016	1.8%
オレンジジュース			86.0%	0.015	1.8%
野菜ジュース			84.9%	0.004	0.5%
炭酸飲料			86.4%	0.033	3.9%
缶コーヒー			88.5%	0.009	1.0%
栄養ドリンク	Cd	1	93.0%	0.030	3.2%
オレンジジュース			86.0%	0.015	1.7%
野菜ジュース			86.3%	0.016	1.9%
炭酸飲料			90.2%	0.025	2.8%
缶コーヒー			88.2%	0.010	1.1%
栄養ドリンク	Sn	4	77.8%	0.060	7.7%
オレンジジュース			94.6%	0.036	3.8%
野菜ジュース			96.2%	0.018	1.8%
炭酸飲料			96.1%	0.036	3.8%
缶コーヒー			97.8%	0.017	1.7%
栄養ドリンク	Pb	4	91.7%	0.043	4.7%
オレンジジュース			84.8%	0.022	2.6%
野菜ジュース			85.0%	0.020	2.3%
炭酸飲料			89.0%	0.039	4.4%
缶コーヒー			87.1%	0.012	1.3%

を調製した結果、試験溶液中の濃度は添加量の20分の1量となる。この値は、ほぼ装置の検出限界(表3参照)に近く、試料溶液と標準溶液のバックグラウンドのわずかな差が大きく影響した結果と思われる。

マトリックスマッチングさせた標準を用いることが出来れば、低濃度での正確な定量の可能性はあるが測定元素を含まないブランク試料を試料の種類だけ用意する必要がある、あまり実際的ではないと思われる。

2. 魚介類中の総水銀

1) 分解条件の検討

魚介類の分解は脂肪の多い試料は特に分解しにくく、水銀分析計による測定時のバブリングの際に発泡することがある。

ミンチ状の魚肉1.0gに対し硝酸8mlで表8の分解プログラムにより試験溶液を調製し測定したところ、バブリング時に試験溶液の発泡が激しく測定が困難な試料が見られ

表7 清涼飲料水の低濃度添加回収試験(n=5)

SAMPLE	元素	添加量 μg/g	回収率 平均値	標準 偏差	相対 標準偏差
栄養ドリンク	As	0.1	103%	0.093	9.0%
オレンジジュース			109%	0.040	3.7%
野菜ジュース			103%	0.015	1.4%
炭酸飲料			128%	0.034	2.7%
缶コーヒー			135%	0.096	7.1%
栄養ドリンク	Cd	0.05	58%	0.040	6.8%
オレンジジュース			58%	0.023	3.9%
野菜ジュース			63%	0.012	1.8%
炭酸飲料			67%	0.040	5.9%
缶コーヒー			70%	0.029	4.2%
栄養ドリンク	Sn	0.2	75%	0.095	12.6%
オレンジジュース			65%	0.023	3.5%
野菜ジュース			67%	0.019	2.9%
炭酸飲料			68%	0.032	4.6%
缶コーヒー			74%	0.045	6.1%
栄養ドリンク	Pb	0.2	50%	0.043	8.6%
オレンジジュース			59%	0.021	3.6%
野菜ジュース			61%	0.023	3.8%
炭酸飲料			61%	0.046	7.5%
缶コーヒー			66%	0.030	4.5%

表8 分解プログラム(魚)

STEP	TIME	POWER	TEMP.
1	2min	1000watt	50℃
2	3min	1000watt	30℃
3	22min	1000watt	180℃
4	1min	1000watt	150℃
5	4min	1000watt	180℃
6	15min	1000watt	180℃

た。

そこで、ミンチ状の魚肉1.0g に対し硝酸7 ml, 過酸化水素1 ml で同様のプログラムにより分解すると、バブリング時の発泡が少なくすべての試料が問題なく測定できた。

2) 湿式分解法とMW分解法の比較

次いで、湿式分解法とMW分解法により実サンプルの測定値に差が見られるか確認した。

湿式分解法はミンチ状にした試料2.0g を水銀分析用分解容器に入れ、硝酸10ml を加えて一夜室温で放置する。ドラフト内で硫酸20ml を徐々に加え、空冷管を取り付ける。激しい反応が治まったら、ホットプレート上に置き、徐々に温度を上げていく。分解が進行したら室温まで冷却し、過塩素酸4 ml を加える。ホットプレート上に置き、徐々に温度を上げていく。試料が完全に分解したら、メスフラスコに移し、20℃前後に冷却しながら超純水で100ml にする。

表9に湿式分解法とMWの硝酸のみ、MWの硝酸+過酸化水素による分解の3方式でそれぞれの検体を測定した結果を示す。3方式ともほぼ同じ値が得られ、MW分解法は魚介類中の水銀分析に適用できることが確認できた。

表9 魚介類中の水銀測定結果

	検体名	湿式分解	MW分解	
		$\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$	HNO_3	$\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$
1	キンメダイ	0.288	0.252	0.273
2	タコ	0.031	0.032	0.036
3	スズキ	0.099	0.097	0.090
4	ハモ	0.171	0.158	0.159
5	モンゴイカ	0.052	0.044	0.043
6	アカレイ	0.102	0.096	0.083
7	マメアジ	0.021	0.026	0.022
8	キス	0.047	0.049	0.044
9	コタイ	0.061	0.063	0.071
10	ホッケ	0.143	0.137	0.149
11	カワハギ	0.023	0.019	0.033
12	アオリイカ	0.063	0.064	0.061
13	マサハ	0.056	0.059	0.052
14	カマス	0.040	0.040	0.039
15	サゴシ	0.032	0.032	0.042
16	サンマ	0.052	0.058	0.045

単位 ppm

3) 添加回収試験

暫定的基準値付近の濃度による添加回収試験を実施した。結果は表10のようになり、良好な結果が得られた。

表10 添加回収試験 (Hgとして0.25 $\mu\text{g/g}$ 添加, n=5)

分解法	回収率	標準偏差	相対標準偏差
湿式分解	91.8	2.3	2.5
MW 分解 HNO_3	95.4	3.1	3.3
MW 分解 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$	98.8	1.3	1.3

3. 米

1) 分解条件の検討

表11 米分解プログラム(1段階目)

STEP	TIME	POWER	TEMP.
1	1.5min	1000watt	50℃
2	0.5min	1000watt	45℃
3	0.5min	1000watt	180℃
4	1.5min	1000watt	160℃
5	5min	1000watt	180℃
6	14min	1000watt	180℃

試料1.0gを洗浄したTFM分解容器に秤取し、硝酸5mlを加え一夜放置後、硝酸2ml、フッ化水素酸1mlを加える。表11の分解プログラムで分解する³⁾。

水冷後硝酸2mlを加え、表12の分解プログラムで2段階目の分解を行う³⁾。

表12 米分解プログラム(2段階目)

STEP	TIME	POWER	TEMP.
1	40min	1000watt	210℃
2	10min	1000watt	210℃

水冷後ビーカーに移し、ホットプレート上で乾固寸前まで加熱し1%硝酸で10mlに定容する。

2) 公定法との比較

公定法のCd試験法による湿式分解では、添加量を基準値レベルにした時は感度良く測定できるが、その10分の1になるとマトリックスマッチングした標準で補正しなければならなかった。湿式分解では検体10gを処理し10mlの

試験溶液を調製しているのに対し、MW分解では検体1.0gを処理し10mlの試験溶液を調製しているため、測定レベルは10分の1となる。そのため基準値レベルの添加試料でもマトリックスマッチングした標準で補正しなければならなかった。

表13 公定法とMW分解法の比較

分解法	回収率	標準偏差	相対標準偏差
湿式分解(精米 n=3)	95.5	2.6	2.7
MW 分解(精米 n=5)	109.8	3.7	3.4
MW 分解(玄米 n=3)	97.9	4.1	4.1

IV まとめ

有機物を分解しICP-AESで金属類を分析する際、試験溶液の不十分な分解は測定誤差を生じさせる要因の一つになっている。その主な理由として、試料噴霧の際に表面張力と粘度が均一にならず、測定値の変動が大きくなるためと考えられている。測定誤差を小さくするには、試料を完全に分解することが望ましいが、特に湿式分解による前処理では大量の酸を要し、分解が終了するまで数日を要していた。

一方、MW分解装置は密封状態のもと高温高压で分解できるため、コンタミのおそれが少なく、短時間で分解できる利点を有している。しかしながら、分解できる試料量は固形物で1.0gが限度であり、低レベルまで測定する必要がある時は、ICP-AESよりも高感度の測定機器が必要になってくる。また、MW法でも完全に有機物を分解するには280℃以上2時間の分解が必要といわれている⁴⁾。今回の検討結果では、MW法で試料を完全に分解できる条件設定は難しく、同様な試料なら同一の条件で分解できるというわけにも行かず、試料の内容により分解条件を検討する必要があった。また、低濃度の測定を精度よく行うのも難しく、今後の課題となった。

V 文献

- 1) 進士一男, 他, 浜松市保健環境研究所年報13, 63-64 (2002)
- 2) 小野塚春吉, 他, 東京都衛生研究所年報51, 150-154, (2000)
- 3) 守山智章他, 食衛誌, 44, 3, 145-149 (2003)
- 4) C. Vandecasteele and C. B. Block; 微量元素分析の実際, 11-21, MARUZEN&WILEY (1995)